

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

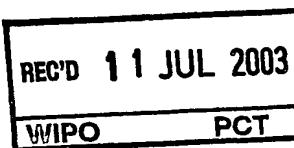
22.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 5月24日



出願番号
Application Number:

特願2002-151035

[ST.10/C]:

[JP2002-151035]

出願人
Applicant(s):

日本電気株式会社

Best Available Copy

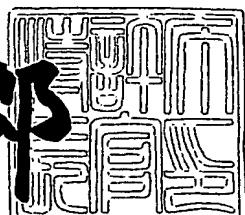
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3050323

【書類名】 特許願
【整理番号】 34601772
【提出日】 平成14年 5月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 山本 博規
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 坂内 裕
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 宮地 麻里子
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 入山 次郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 河合 英正
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 白方 雅人
【特許出願人】
【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社
【代理人】
【識別番号】 100110928
【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 138392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池用負極およびそれを用いた二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出する事のできる負極活性物質層とを備えた二次電池用負極であって、該負極活性物質層が、

炭素を主成分とする第一の層と、

黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む第二の層と、
を含むことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項2】 請求項1に記載の二次電池用負極において、前記第二の層が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子を含むことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項3】 請求項2に記載の二次電池用負極において、前記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素によりコーティングされてなる粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項4】 請求項2に記載の二次電池用負極において、前記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素によりコーティングされてなる粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項5】 請求項2に記載の二次電池用負極において、前記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子が、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成された粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項6】 請求項1乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、前記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素が、Si、Ge、Sn、A

1、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から選択される元素であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載の二次電池用負極において、前記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が、C、FeおよびCuからなる群から選択される元素であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項8】 請求項1乃至7いずれかに記載の二次電池用負極において、LiまたはLi化合物からなる層をさらに備えたことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項9】 請求項8に記載の二次電池用負極において、前記Li化合物が、LiFまたはLi₂Oを含むことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項10】 請求項8または9に記載の二次電池用負極において、リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えたことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項11】 請求項10に記載の二次電池用負極において、前記リチウムイオン導電性を有する層が、前記第一の層と前記LiまたはLi化合物からなる層との間に備えられたことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項12】 請求項10または11に記載の二次電池用負極において、前記リチウムイオン導電性を有する層が、Si、Sn、DLC、Li₂O-SiO₂系化合物、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系化合物、Li₂O-B₂O₃-P₂O₅系化合物、Li₂O-WO₃系化合物、Li₂O-P₂O₅-SiO₂系化合物およびLi₂O-B₂O₃系化合物からなる群から選択される物質からなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項13】 請求項1乃至12いずれかに記載の二次電池用負極において、前記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素の体積Aと、前記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素の体積Bとが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たすことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項14】 請求項1乃至13いずれかに記載の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、該集電体と前記第一の層とが互いに隣接していることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項15】 請求項1乃至13いずれかに記載の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、該集電体と前記第二の層とが互いに隣接していること

を特徴とする二次電池用負極。

【請求項16】 請求項1乃至15いずれかに記載の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸収および放出することのできる正極と、前記二次電池用負極および前記正極の間に配置された電解質とを具備することを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池用負極および二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる電池の役割が重要視されている。これら電池には小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。

【0003】

リチウム二次電池は、動作電圧およびエネルギー密度が高いことから、上記用途には最適である。このリチウム二次電池においては、正極材料としては、 LiCoO_2 、マンガンスピネルを主成分とするものが主として使用され、負極材料としては、黒鉛をはじめとする炭素材料が使用されるのが一般的である。近年では、これら材料はほぼ理論容量（黒鉛の場合、 372 mA h/g ）に近い性能が得られており、更なる高エネルギー密度化のため、理論放電容量の大きい物質を用いて様々な工夫がなされている。

【0004】

例えば特開2000-215887号公報には、リチウム合金を形成可能な金属粒子の表面を炭素層で被覆し、負極材料として用いることにより高容量・高サイクル特性を実現する試みが行われている。

【0005】

また特開平9-259868号公報には、リチウムイオンの吸収、放出助剤として、粒径の小さいアルミニウム、鉛、銀を炭素材料に添加することにより高容量化を図る技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報に開示されている技術は、以下のような課題を有していた。

【0007】

第一に、充分に高い動作電圧を達成できることである。Siなどの金属粒子を主成分として負極電極を作製し、電池に用いた場合、その動作電圧は金属特有の高い電位でのプラトーの影響を強く受ける。このことから電池の動作電位は低くなってしまうためである。

【0008】

第二に、正極一負極間で均一な電界強度が得られず、充分に安定した動作が得られないことである。炭素中にLi吸蔵金属の粒子を添加し、電極内に点在させると、その部分の抵抗やLi吸蔵量の違いから、印加電圧あるいは電流量に不均一が生じ、剥離等が発生してしまうからである。

【0009】

第三に、サイクルに伴う容量劣化が大きいことである。Li吸蔵金属は炭素と比較して容量が大きく、充放電に伴う体積変化が大きい。したがって、Li吸蔵金属と炭素粒子との電気的接触はサイクルを経るとともに減少し、Li吸蔵金属は充放電に関与できなくなってしまうからである。

【0010】

上記の事情に鑑み、本発明は、高い動作電圧で機能し、かつ安定した動作で長寿命の二次電池用負極およびそれを用いた二次電池を提供する事にある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明によれば、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる負極活性質層とを備えた二次電池用負極であって、当該負極活性質層が、炭素を主成分とする第一の層と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む第二の層と、を含むことを特徴とする二次電池用負極が提供される。

【0012】

本発明にかかる負極は、炭素を主成分とする第一の層と、黒鉛の理論容量（372 mA h/g）より大きい理論容量を有する元素を含む第二の層とを含む構成としている。このような構成を採用することにより、負極の容量を大きくすることができると同時に、放電時の動作電圧を漸移的に変化させ、高い平均動作電圧を実現することが可能となる。

【0013】

また、上記第一の層と第二の層とを積層することから、電極垂直方向における抵抗や容量は均一となる。このことは、印加電界強度および電流量も均一となることから安定した電池動作に寄与する。

【0014】

さらに上記第二の層においては、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素に対して、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素を添加している。こうすることにより、充放電の際の上記第二の層の体積膨張・収縮を抑制することがし、電気的接触を保っている。

【0015】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記第二の層が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子を含むことを特徴とする二次電池用負極が提供される。こうすることにより、上記した第二の層の体積膨張・収縮抑制効果がより顕著となる。

【0016】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素によりコーティングされてなる粒子であることを特徴とする二次電池用負極が提供される。

【0017】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量よ

り大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素によりコーティングされてなる粒子であることを特徴とする二次電池用負極が提供される。

【0018】

このような構成を採用することにより、上記第二の層を構成する粒子の体積変化を効果的に抑制することができるため、負極全体の長寿命化を実現することができる。

【0019】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子が、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成された粒子であることを特徴とする二次電池用負極が提供される。上記の方法により形成された粒子は、上記第二の層の体積膨張・収縮抑制に効果的に寄与する。

【0020】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素が、Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から選択される元素であることを特徴とする二次電池用負極が提供される。黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のような元素を選択することが好ましい。

【0021】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が、C、FeおよびCuからなる群から選択される元素であることを特徴とする二次電池用負極が提供される。黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のような元素を選択することが好ましい。

【0022】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、LiまたはLi化合物からなる層をさらに備えたことを特徴とする二次電池用負極が提供される。こうすることにより、電池内の不可逆容量分のLiを補うことができるため、充放電効率を向上せしめることができる。

【0023】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記Li化合物が、LiFまたはLi₂Oを含むことを特徴とする二次電池用負極が提供される。上記Li化合物としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のものが好ましい。

【0024】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えたことを特徴とする二次電池用負極が提供される。リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えることにより、上記LiまたはLi化合物からなる層からのLi補填をより円滑に進行せしめることができるために、より一層充放電効率が向上する。

【0025】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記リチウムイオン導電性を有する層が、上記第一の層と上記LiまたはLi化合物からなる層との間に備えられたことを特徴とする二次電池用負極が提供される。このような構成を採用することにより、上記第一の層へのLi補填を円滑に進行せしめることができる。

【0026】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記リチウムイオン導電性を有する層が、Si、Sn、DLC、Li₂O-SiO₂系化合物、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系化合物、Li₂O-B₂O₃-P₂O₅系化合物、Li₂O-WO₃系化合物、Li₂O-P₂O₅-SiO₂系化合物およびLi₂O-B₂O₃系化合物からなる群から選択される物質からなることを特徴とする二次電池用負極が提供される。上記リチウムイオン導電性を有する層としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のものが好ましい。

【0027】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素の体積Aと、上記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素の体積Bとが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たすことを特徴とする二次電池用負極が提供される。このような負極を採用することにより、電池容量・サイクル特性ともに優れる二次電池を得ることが可能となる。

【0028】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、当該集電体と上記第一の層とが互いに隣接していることを特徴とする二次電池用負極が提供される。こうすることにより、集電体と活物質層（上記第一の層および第二の層）と接合がより強くなるため、より安定した動作を確保することができる。

【0029】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、当該集電体と上記第二の層とが互いに隣接していることを特徴とする二次電池用負極が提供される。こうすることにより、上記第二の層が部分的に集電体から脱離した場合にも、上記第一の層を介して集電体と電気的接続を保ち、充放電に関与し続けることができる。このことからサイクル特性の向上が実現する。

【0030】

また本発明によれば、上記の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、上記二次電池用負極および上記正極の間に配置された電解質とを具備することを特徴とする二次電池が提供される。これにより、高い動作電圧かつ安定した動作で機能し、サイクル特性に優れた二次電池を得ることが可能となる。

【0031】

【発明の実施の形態】

(第一の実施の形態)

次に、本実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図1は本実施形態を示す二次電池の断面図の一部である。

【0032】

負極集電体1aおよび正極集電体14aは、充放電の際、電流を電池の外部に取り出したり、外部から電池内に電流を取り込む電極である。この負極集電体1aは導電性の金属箔であり、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タンゲステン、モリブデンなどが例示される。またこの負極集電体1aおよび正極集電体14aの厚みはたとえば5～25μmとすることができます。

【0033】

上記第一の層に相当する炭素層2aは、充放電の際、リチウムを吸収あるいは放出する負極部材である。この炭素層2aとしては、たとえば黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、DLC（ダイアモンド・ライク・カーボン）、アモルファスカーボン、ハードカーボンなどの炭素材料を挙げることができる。また上記の材料を2種類以上を混合したものを探用することもできる。

【0034】

上記第二の層に相当するLi吸蔵層3aを構成する部材は、充放電の際、リチウムを吸収あるいは放出する負極部材であり、炭素の理論容量372mA h/gより大きいLi吸蔵量を有している。この負極部材は次の2つの材料から構成されている。

- (i) Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から少なくとも一種以上の元素を含むLi吸蔵材料
- (ii) 炭素、Fe、Cuなど372mA h/g以下の容量を有する元素またはLiを吸蔵しない元素からなる緩衝材料

【0035】

また、上記Li吸蔵層3aを構成する負極部材は、Li吸蔵材料4aの表面を緩衝材料5aが覆うような構造をもった粒子（図2）であってもよいし、緩衝材料5aの表面をLi吸蔵材料4aが覆うような構造をもった粒子（図3）であってもよい。またLi吸蔵材料と緩衝材料とが混在する粒子を採用することもできる。これら粒子の作製に際しては、気相成長法、蒸着法、スパッタリング法などで被覆を行ったり、合金材料の粉碎、あるいはメカニカルアロイによる合成法を用いることができる。

【0036】

図2および図3の粒子では、緩衝材料5aの存在により、Li吸蔵材料4aの充放電に伴う体積膨張・収縮が抑制される。

【0037】

炭素層2aやLi吸蔵層3aは、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着材をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤と分散混練したものを、負極集電体1aにそれぞれドクターブレード法あるいはスプレー塗布等を用いることにより作製することができる。

【0038】

一方、正極活物質15aとしては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 Li_2NiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 及び $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $z \leq 1.0$ 、Mは、少なくとも1つ以上の遷移金属を表す)などが例示される。正極活物質15aの厚みはたとえば10~500μmとすることができます。正極活物質15aも炭素層2aやLi吸蔵層3aと同様に、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着材をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤と分散混練したものを作製することにより作製することができる。

【0039】

負極と正極の間には絶縁をし、かつイオン導電性のあるセパレータ16aが備えられる。セパレータ16aとしては、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムなどを採用することができる。正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0040】

また、電解液としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネー

ト（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。

【0041】

また、リチウム塩としては、例えばLiPF₆、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、LiBF₄、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、Li(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiB₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、LiBr、LiI、LiSCN、LiCl、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

【0042】

次に、図1に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

【0043】

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。まずリチウムイオンは負極表面に存在するLi吸蔵層3aと結合しリチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3aを形成する粒子にはLi吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層2aに吸蔵され、それが終了すると充電完了となる。これとは逆に放電の際は、炭素層2aから充電時に吸蔵したリチウムイオンを放出する。次にLi吸蔵層3aに吸蔵したリチウムを放出するが、放電の際、明瞭なプラトーを示さず漸移的に推移する。このため、高

い動作電圧を得ることができる。

【0044】

なお、負極から放出したリチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

【0045】

(第二の実施の形態)

次に、本実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図5は本実施形態を示す二次電池の断面図の一部である。

【0046】

負極集電体1c、炭素層2c、Li吸蔵層3c、正極集電体14c、正極活物質15c、セパレータ16cおよび電解液については、それぞれ第一の実施の形態における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

【0047】

上記LiまたはLi化合物からなる層に相当するLi補填層6cは、電池内に存在する不可逆容量を補填するために設けられるもので、金属LiあるいはLi化合物を蒸着、あるいは貼り合わせることによって作製することができる。

【0048】

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0049】

次に、図5に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

【0050】

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。正極およびLi補填層6cからリチウムイオンが負極内部に供給され、まず負極表面に存在するLi吸蔵層3cと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3cを形成する粒子にはLi吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。

次にリチウムイオンは炭素層2cに吸蔵され、それが終了すると充電完了となる。これとは逆に放電の際は、炭素層2cから充電時に吸蔵したリチウムイオンを放出する。次にLi吸蔵層3cに吸蔵したリチウムを放出するが、放電の際、明瞭なプラトーを示さず漸移的に推移する。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。

【0051】

なお、負極から放出したリチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

【0052】

本実施形態の電池はLi補填層6cにより、不可逆容量分のリチウムを補うことができる。これにより充放電効率を極めて高くすることが可能となる。

【0053】

(第三の実施の形態)

次に、本実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図7は本実施形態を示す二次電池の断面図の一部である。

【0054】

負極集電体1e、炭素層2e、Li吸蔵層3e、正極集電体14e、正極活物質15e、セパレータ16eおよび電解液については、それぞれ第一の実施の形態における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。また、Li補填層6eについては第二の実施の形態におけるLi補填層6cと同様の構成とすることができます。

【0055】

上記リチウムイオン導電性を有する層に相当する中間層7eは、Li吸蔵層3eとLi補填層6eとを分離し、Li補填層6eが効果的に負極に対してLiを補填できるようにする役割を有する。中間層7eはイオン導電性薄膜であり、たとえばSi、Sn、Fe、Li₂O-SiO₂系、Li₂O-B₂O₃-SiO₂系、Li₂O-B₂O₃-P₂O₅系、Li₂O-WO₃系、Li₂O-P₂O₅-SiO₂系、Li₂O-B₂O₃系、DLC膜等の薄膜が挙げられる。

【0056】

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池

缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0057】

次に、図7に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

【0058】

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。リチウムイオンは、正極とLi補填層6eから中間層7eを通り負極内部に供給される。リチウムイオンは、まず負極表面に存在するLi吸蔵層3eと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3eを形成する粒子にはLi吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層2eに吸蔵され、それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に炭素層2eから充電時に吸蔵したリチウムイオンを放出する。次にLi吸蔵層3eに吸蔵したリチウムを放出するが、放電の際、明瞭なプラトーを示さず漸移的に推移する。このため高い平均動作電圧を得ることが可能となる。

【0059】

なお、負極から放出したリチウムイオンは中間層7eを通り電解液を介して正極に移動する。

【0060】

(第四の実施の形態)

次に、本実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図9は本実施形態を示す二次電池の断面図の一部である。

【0061】

負極集電体1g、炭素層2g、Li吸蔵層3g、正極集電体14g、正極活物質15g、セパレータ16gおよび電解液については、それぞれ第一の実施の形態における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

【0062】

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0063】

ここで、本実施形態が第一の実施の形態と異なる点は、炭素層およびLi吸蔵層の積層の順が逆であることである。

【0064】

次に、図9に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

【0065】

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。まずリチウムイオンは負極表面に存在する炭素層2gを通過し、Li吸蔵層3gと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3gを形成する粒子には、Li吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。また、リチウムイオンが炭素層2gを通過する際、わずかではあるが炭素層2gにもリチウムイオンが吸蔵される。

【0066】

次に、リチウムイオンは炭素層2gに吸蔵され、それが終了すると充電完了となる。放電の際は、これとは逆に炭素層2gから充電時に吸蔵したリチウムイオンを放出する。次にLi吸蔵層3gに吸蔵したリチウムを放出するが、この際、明瞭なプラトーを示さず漸移的に推移する。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。

【0067】

なお、負極から放出したリチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

【0068】

(第五の実施の形態)

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図10は本実施形態を示す二次電池の断面図の一部である。

【0069】

負極集電体1 h、炭素層2 h、Li吸蔵層3 h、正極集電体14 h、正極活物質15 h、セパレータ16 hおよび電解液については、それぞれ第一の実施の形態における負極集電体1 a、炭素層2 a、Li吸蔵層3 a、正極集電体14 a、正極活物質15 a、セパレータ16 aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

【0070】

上記LiまたはLi化合物からなる層に相当するLi補填層6 hは、電池内に存在する不可逆容量を補填するために設けられるもので、金属LiあるいはLi化合物を蒸着、あるいは貼り合わせることによって作製することができる。

【0071】

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0072】

ここで、本実施形態が第二の実施の形態と異なる点は、炭素層およびLi吸蔵層の積層の順が逆であることである。

【0073】

次に、図10に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

【0074】

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。正極およびLi補填層6 hからリチウムイオンが負極内部に供給され、まず負極表面に存在する炭素層2 hを通過し、Li吸蔵層3 hと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3 hを形成する粒子には、Li吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。

【0075】

次にリチウムイオンは炭素層2 hに吸蔵され、それが終了すると充電完了となる。これとは逆に放電の際は、炭素層2 hから充電時に吸蔵したリチウムイオンを放出する。次にLi吸蔵層3 hに吸蔵したリチウムを放出するが、この際、明

瞭なプラトーを示さず漸移的に推移する。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。

【0076】

なお、負極から放出したリチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

【0077】

本実施形態の電池はLi補填層6hにより、不可逆容量分のリチウムを補うことができる。これにより充放電効率を極めて高くすることが可能となる。

【0078】

(第六の実施の形態)

次に、本実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図11は本実施形態を示す二次電池の断面図の一部である。

【0079】

負極集電体1i、炭素層2i、Li吸蔵層3i、正極集電体14i、正極活物質15i、セパレータ16iおよび電解液については、それぞれ第一の実施の形態における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。また、Li補填層6iについては第二の実施の形態におけるLi補填層6cと同様の構成とすることができます。また、中間層7iについては第三の実施の形態における中間層7eと同様の構成とすることができます。

【0080】

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0081】

ここで、本実施形態が第三の実施の形態と異なる点は、炭素層およびLi吸蔵層の積層の順が逆であることである。

【0082】

次に、図11に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

【0083】

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。リチウムイオンは、正極とLi補填層6iから中間層7iを通り負極内部に供給される。リチウムイオンは、まず負極表面に存在する炭素層2iを通過し、Li吸蔵層3iと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3iを形成する粒子にはLi吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層2iに吸蔵され、それが終了すると充電完了となる。これとは逆に放電の際は、炭素層2iから先に充電時に吸蔵したリチウムイオンが放出される。次にLi吸蔵層3iに吸蔵したリチウムが放出されるが、この際、明瞭なプラトーを示さず漸移的に推移する。このため高い平均動作電圧を得ることが可能となる。

【0084】

なお、負極から放出したリチウムイオンは中間層7iを通り電解液を介して正極に移動する。

【0085】

【実施例】

(実施例1)

以下に図1を参照して本実施例について説明する。

【0086】

負極集電体1aには10μm厚の銅箔を用いた。

【0087】

炭素層2aには60μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2aは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを作製した。

【0088】

またLi吸蔵層3aに含まれる負極部材としては、図2に示される粒子を用いた。この粒子は、Li吸蔵材料4aとしてSi粒子を用い、このSi粒子をCVD法により炭素で被覆して炭素膜（緩衝材料5a）を設けたものである。本実施例において、炭素膜（緩衝材料5a）はSi粒子（Li吸蔵材料4a）の膨張・

収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。

【0089】

平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の上記粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層2a上に塗布し、乾燥させることにより $2\mu\text{m}$ 厚のLi吸蔵層3aを形成した。

【0090】

また正極集電体14aとしては、 $20\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15aとしては、 $100\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ16aにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、EC/DEC=3:7の割合で混合したものに支持塩として LiPF_6 を 1mol/L となるように加えたものを使用した。

【0091】

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

【0092】

(実施例2)

以下に図1を参照して本実施例について説明する。

【0093】

負極集電体1aには $10\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。

【0094】

炭素層2aには $60\mu\text{m}$ 厚の黒鉛を使用した。炭素層2aは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にものを負極集電体1a上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0095】

またLi吸蔵層3aに含まれる負極部材としては、図3に示される粒子を用いた。この粒子は、緩衝材料5aとして炭素粒子を用い、この炭素粒子に対して蒸着法によりSi膜（Li吸蔵材料4a）を設けたものである。

【0096】

平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の上記粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層2a上に塗布し

、乾燥させることにより $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚のLi吸蔵層3aを形成した。

【0097】

また正極集電体14aとしては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15aとしては、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ16aにはポリプロピレンとポリエチレンとが層状に重なったものを使用した。電解液としては、EC/DEC=3:7の割合で混合したものに支持塩として LiPF_6 を 1 mol/L となるように加えたものを使用した。

【0098】

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

【0099】

(比較例1)

以下に図4を参照して比較例1について説明する。

【0100】

負極集電体1bには $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。

【0101】

負極集電体1b上に厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の負極層13bを形成した。負極層13bは、炭素粒子11b、シリコン粒子12b、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン(接着材)、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体1b上に塗布し、乾燥させて作製した。なお、炭素粒子とシリコン粒子の重量比で9:1とした。

【0102】

負極集電体1b、正極集電体14b、正極活物質15b、セパレータ16b、電解液については実施例1と同様な構成とし、上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

【0103】

表1に実施例1、実施例2、比較例1の初回充放電効率と平均動作電圧を示す。

【0104】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1
初回充放電効率	93%	92%	81%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.45V

【0105】

表1に示されるように、実施例1および実施例2の電池は、比較例1の電池よりも初回充放電効率が10%程度高いことが判明した。また、平均動作電圧に関して、実施例1および実施例2の電池は0.2C放電時に3.74Vであったが、比較例1の電池では0.2C放電時に3.45Vにとどまった。これより実施例1および2は比較例1よりもエネルギー（電圧×電流）的に優れていることが明らかとなつた。

【0106】

(実施例3)

以下に図1を参照して本実施例について説明する。

負極集電体1aには10μm厚の銅箔を用いた。

【0107】

炭素層2aには60μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2aは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを作製した。

【0108】

またLi吸蔵層3aに含まれる負極部材としては、図2に示される粒子を用いた。この粒子は、Li吸蔵材料4aとしてSi粒子を用い、このSi粒子をCV法により炭素で被覆して炭素膜（緩衝材料5a）を設けたものである。本実施例において、炭素膜（緩衝材料5a）はSi粒子（Li吸蔵材料4a）の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。

【0109】

なお、本実施例においては、上記Si粒子と炭素の体積比率について、表2に示される17通りを検討した。なお、表2中、炭素の占める割合とは、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合であり、炭素／（Si粒子+炭素）×100（v o l %）により算出される値である。

【0110】

平均粒径0.8 μmの上記粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層2a上に塗布し、乾燥させることにより2μm厚のLi吸蔵層3aを形成した。

【0111】

また正極集電体14aとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性質15aとしては、90μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16aにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、EC/DEC=3:7の割合で混合したものに支持塩としてLiPF₆を1mol/Lとなるように加えたものを使用した。

【0112】

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

【0113】

Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合（体積比）と、容量・サイクル特性との関係を表2に示す。

【0114】

【表2】

表2

炭素の占める割合 (v o l %)	電池容量 (mAh)	容量維持率 (300サイクル後)
0	750	55%
0.01	750	61%
0.05	750	70%
0.1	750	81%
0.5	750	82%
1	750	83%
5	745	83%
10	740	84%
15	735	84%
20	730	83%
30	720	83%
40	710	82%
45	705	83%
50	700	84%
55	695	84%
60	690	83%
70	680	83%

【0115】

サイクル特性については、300サイクル後の容量維持率（300サイクル後の放電容量／初回放電容量×100[%]）で評価した。この結果、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合が0.1%以上である場合には

、容量維持率は80%を超えることが判明した。一方、炭素の占める割合が0.1%未満の場合は良いサイクル特性が得られなかった。これは、充放電に伴うLi粒子の体積膨張・収縮が充分に抑制することができないことが原因であると考えられる。

【0116】

また、電池容量の観点からは、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合が50%を超えると、容量が700mAhを下回ることから、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合は50%以下とすることが好ましいことが判明した。

【0117】

(実施例4)

以下に図5を参照して本実施例について説明する。

【0118】

負極集電体1cには10μm厚の銅箔を用いた。

【0119】

炭素層2cには50μm厚のハードカーボンを使用した。炭素層2cは、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体1c上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0120】

またLi吸蔵層3cに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料としてのSi粒子と、緩衝材料としての炭素粒子とを混合し、メカニカルミリング法により作製した平均粒径1μmの粒子を用いた。

【0121】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層2c上に塗布し、乾燥させることにより2μm厚のLi吸蔵層3cを形成した。さらにLi吸蔵層3cの上にLiを蒸着させることにより、膜厚1μmのLi補填層6cを設けた。

【0122】

また正極集電体14cとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15cとしては、100μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16cにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、EC/DEC=3:7の割合で混合したものに支持塩としてLiPF₆を1mol/Lとなるように加えたものを使用した。

【0123】

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

【0124】

(実施例5)

以下に図5を参照して本実施例について説明する。

【0125】

負極集電体1cには10μm厚の銅箔を用いた。

【0126】

炭素層2cには50μm厚のハードカーボンと黒鉛の混合物を使用した。炭素層2cは、ハードカーボンと黒鉛の混合物、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体1c上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0127】

またLi吸蔵層3cに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料としてのSiと、緩衝材料としてのFeの合金粒子（平均粒径1μm）を用いた。

【0128】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層2c上に塗布し、乾燥させることにより2μm厚のLi吸蔵層3cを形成した。さらにLi吸蔵層3cの上にLi₂Oを蒸着することにより、膜厚1μmのLi補填層6cを設けた。

【0129】

また正極集電体14cとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15cとしては、85μm厚のLiCoO₂を用いた。セパレータ16cにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液と

しては、EC/DEC=3:7の割合で混合したものに支持塩としてLiPF₆を1m o l/Lとなるように加えたものを使用した。

【0130】

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

【0131】

(比較例2)

以下に、図6を参照して比較例2について説明する。

【0132】

負極集電体1dには10μm厚の銅箔を用いた。

【0133】

負極集電体1d上には厚さ45μmの負極層13dを形成した。負極層13dは、炭素膜で被膜したSi粒子（平均粒径1μm）、結着材としてN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体1d上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに、負極層13dの上にLiを蒸着させることにより、膜厚1μmのLi補填層6dを形成した。

【0134】

正極集電体14d、正極活物質15d、セパレータ16d、電解液は、それぞれ実施例4における正極集電体14c、正極活物質15c、電解液と同様の仕様とし、初回充放電効率と平均動作電圧を評価した。その結果を表3に示す。

【0135】

【表3】

表3

	実施例4	実施例5	比較例2
初回充放電効率	95%	95%	95%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.45V

【0136】

初回充放電効率については、Li補填層を備えているため、実施例4、実施例5、比較例2はいずれも95%と高い値を示した。

【0137】

一方、平均動作電圧に関しては、実施例4および実施例5において0.2C放

電時3.75Vであったが、比較例2では3.45Vにとどまった。したがって、炭素層2cを備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが判明した。

【0138】

(実施例6)

以下に、図7を参照して本実施例について説明する。

【0139】

負極集電体1eには10μm厚の銅箔を用いた。

【0140】

炭素層2eには60μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2eは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを作製したものを負極集電体1e上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0141】

またLi吸蔵層3eについては、実施例2におけるLi吸蔵層3aと同様の構成とした。

【0142】

次に、Li吸蔵層3eの上に、Siを蒸着させることにより膜厚100nmの中間層7eを形成した。さらに、中間層7e上にLiを1μm蒸着させてLi補填層6eを設けた。

【0143】

また正極集電体14eとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15eには100μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16eにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものを支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0144】

(実施例7)

以下に、図7を参照して本実施例について説明する。

【0145】

負極集電体1eには10μm厚の銅箔を用いた。

【0146】

炭素層2eには60μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2eは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたもの負極集電体1e上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0147】

また、Li吸蔵層3eに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料としてのSi粒子と、緩衝材料としての炭素粒子とを混合し、メカニカルミリング法により作製した平均粒径1.5μmの粒子を用いた。

【0148】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの炭素層2e上に塗布し、乾燥させることにより3μm厚のLi吸蔵層3eを形成した。上記炭素粒子は上記Li吸蔵材料の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。

【0149】

さらに、Li吸蔵層3e上にDLCを100nm蒸着させることにより中間層7eを形成した。また、中間層7e上には不可逆容量を補填するLi補填層6eとしてLiを1μm蒸着させた。

【0150】

また正極集電体14eとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15eには115μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16eにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0151】

(実施例8)

以下に、図7を参照して本実施例について説明する。

【0152】

負極集電体1eには10μm厚の銅箔を用いた。

【0153】

炭素層2eには $60\text{ }\mu\text{m}$ 厚のハードカーボンを使用した。炭素層2eは、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを作成して負極集電体1e上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0154】

また、Li吸蔵層3eに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料としてのSiと、緩衝材料としてのFeとの合金粒子（平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。

【0155】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものを作成して炭素層2e上に塗布し、乾燥させることにより $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚のLi吸蔵層3eを形成した。Feは上記負極部材の膨張・収縮を抑制する役割を持つ。

【0156】

さらに、Li吸蔵層3e上に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系化合物を 100 nm 蒸着させることにより中間層7eを形成した。また、中間層7e上には不可逆容量を補填するLi補填層6eとしてLiFを $1\text{ }\mu\text{m}$ 蒸着させた。

【0157】

また正極集電体14eとしては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15eには $115\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ16eにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0158】

（比較例3）

以下に、図8を参照して比較例3について説明する。

【0159】

負極集電体1fには $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。

【0160】

負極集電体1f上には厚さ4.5μmの負極層13fを形成した。負極層13fは、炭素膜で被膜したSi粒子（平均粒径1μm）、結着材としてN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト状にしたもの負極集電体1f上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0161】

また、負極層13f上にはスパッタリング法により膜厚100nmのFe膜を形成し、中間層7fとした。さらに中間層7fの上に不可逆容量を補填するLi補填層6fとしてLiを1μm蒸着させた。

【0162】

正極集電体14f、正極活物質15f、セパレータ16f、電解液は、それぞれ実施例6における正極集電体14e、正極活物質15e、セパレータ16eと同様の仕様にし、初回充放電効率と平均動作電圧を評価した。その結果を表4に示す。

【0163】

【表4】

表4

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3
初回充放電効率	99%	98%	98%	98%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.75V	3.45V
容量維持率 (300サイクル後)	85%	83%	82%	52%

【0164】

初回充放電効率に関しては、実施例6～8はいずれもLi補填を行なっており、かつ中間層7eを備えているため、実施例4および5の電池の初回充放電効率よりもさらに高値を示した。これより中間層7eの存在が、Li補填層6eから負極活物質への円滑なLi補填に寄与することが示された。

【0165】

また、平均動作電圧については、実施例6～8において0.2C放電時3.75Vであったが、比較例3では3.45Vにとどまった。したがって、炭素層2eを備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが判明した。

【0166】

さらに、300サイクル後の容量維持率も比較例3では52%であったに対し

、実施例6～8ではいずれも80%以上と良好な結果が得られた。これにより、炭素層2eを備えた構成を採用した場合、サイクル特性が向上することが判明した。

【0167】

(実施例9)

以下に、図9を参照して本実施例について説明する。

【0168】

負極集電体1gには10μm厚の銅箔を用いた。

【0169】

Li吸蔵層3gに含まれる負極部材としては、実施例1におけるLi吸蔵層3aに含まれる負極部材と同様のものを用いた。

【0170】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体1g上に塗布し、乾燥させることにより2μm厚のLi吸蔵層3gを形成した。

【0171】

炭素層2gには60μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2gは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にものをLi吸蔵層3g上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0172】

また正極集電体14gとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15gには100μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16gにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したのに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0173】

(実施例10)

以下に、図9を参照して本実施例について説明する。

【0174】

負極集電体1 gには10 μm 厚の銅箔を用いた。

【0175】

Li吸蔵層3 gに含まれる負極部材としては、Sn粒子と炭素粒子とを用いてメカニカルミリング法により形成した粒子（平均粒径1 μm ）を使用した。

【0176】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体1 g上に塗布し、乾燥させることにより2 μm 厚のLi吸蔵層3 gを形成した。

【0177】

炭素層2 gには60 μm 厚の黒鉛を使用した。炭素層2 gは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にものをLi吸蔵層3 g上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0178】

また正極集電体14 gとしては、20 μm 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15 gには90 μm 厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16 gにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0179】

表5に、実施例9、実施例10および比較例1の初回充放電効率と平均動作電圧を示す。

【0180】

【表5】

表6

	実施例9	実施例10	比較例1
初回充放電効率	93%	92%	81%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.46V

【0181】

表5に示されるように、実施例9および実施例10の電池は、比較例1の電池よりも初回充放電効率が10%程度高いことが判明した。また平均動作電圧に関しても、実施例9および実施例10の電池は0.2C放電時に3.74Vであったが

、比較例1の電池では0.2C放電時に3.45Vにとどまった。これより実施例9および実施例10は比較例1よりもエネルギー（電圧×電流）的に優れていることが明らかとなった。また、この結果と表1における実施例1および実施例2の結果を比較することにより、炭素層およびLi吸蔵層の積層の順を変更しても、初回充放電効率および平均動作電圧について同等の性能が得られることが示された。

【0182】

(実施例11)

以下に、図10を参照して本実施例について説明する。

【0183】

負極集電体1hには10μm厚の銅箔を用いた。

【0184】

Li吸蔵層3hに含まれる負極部材としては、Ag粒子と炭素粒子とを用いてメカニカルミリング法により形成した粒子（平均粒径1μm）を使用した。

【0185】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体1h上に塗布し、乾燥させることにより2μm厚のLi吸蔵層3hを形成した。

【0186】

炭素層2hには50μm厚のハードカーボンを使用した。炭素層2hは、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（接着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものLi吸蔵層3h上に塗布し、乾燥させて作製した。さらにLi吸蔵層3h上に、不可逆容量を補填するLi補填層6hを1μm蒸着させた。

【0187】

また正極集電体14hとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性質15hには100μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16hにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものの支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材

料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0188】

(実施例12)

以下に、図10を参照して本実施例について説明する。

【0189】

負極集電体1hには10μm厚の銅箔を用いた。

【0190】

Li吸蔵層3hに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料であるGgおよび緩衝材料であるFeの合金粒子（平均粒径1μm）を使用した。

【0191】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト状にしたもの負極集電体1h上に塗布し、乾燥させることにより2μm厚のLi吸蔵層3hを形成した。

【0192】

炭素層2hには50μm厚のハードカーボンと黒鉛の混合物を使用した。炭素層2hは、ハードカーボンと黒鉛の混合物、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものをLi吸蔵層3h上に塗布し、乾燥させて作製した。さらにLi吸蔵層3h上に、不可逆容量を補填するLi補填層6hを1μm蒸着させた。

【0193】

また正極集電体14hとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15hには85μm厚のLiCoO₂を用いた。セパレータ16hにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0194】

表6に、実施例11、実施例12、比較例2の初回充放電効率と平均動作電圧を評価した結果を示す。

【0195】

【表6】

表6

	実施例1 1	実施例1 2	比較例2
初回充放電効率	95%	95%	95%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.45V

【0196】

初回充放電効率については、実施例1 1、実施例1 2および比較例2はいずれもLi補填を行なっているため、95%と高い値を示した。一方、平均動作電圧に関しては、炭素層を具備しない比較例2では0.2C放電時に3.45Vにとどまつたのに対し、実施例1 1および1 2においては、0.2C放電時に3.75Vを示した。このことから、実施例1 1および実施例1 2の電池は、炭素層2 hの存在によりエネルギー（電圧×電流）的に優れた電池であることが判明した。

【0197】

（実施例1 3）

以下に、図1 1を参照して本実施例について説明する。

【0198】

負極集電体1 iには10 μm厚の銅箔を用いた。

【0199】

Li吸蔵層3 iに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料であるSnおよび緩衝材料であるCuの合金粒子（平均粒径1 μm）を使用した。

【0200】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体1 i上に塗布し、乾燥させることにより2 μm厚のLi吸蔵層3 iを形成した。

【0201】

炭素層2 iには60 μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2 iは、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものLi吸蔵層3 i上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0202】

次に、Li吸蔵層3 iの上にSnを蒸着させることにより200 nm厚の中間層7 iを形成した。さらに中間層7 i上に、Liを蒸着させ、1.5 μm厚のLi

補填層6*i*を形成した。

【0203】

また正極集電体14*i*としては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15*i*には100μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16*i*にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0204】

(実施例14)

以下に、図11を参照して本実施例について説明する。

【0205】

負極集電体1*i*には10μm厚の銅箔を用いた。

【0206】

Li吸蔵層3*i*に含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料としてのSi粒子および緩衝材料としてのCu粒子を混合し、メカニカルアロイ法により作製した粒子（平均粒径1.5μm）を使用した。

【0207】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体1*i*上に塗布し、乾燥させることにより3μm厚のLi吸蔵層3*i*を形成した。

【0208】

炭素層2*i*には60μm厚の黒鉛を使用した。炭素層2*i*は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものLi吸蔵層3*i*上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0209】

次に、Li吸蔵層3*i*の上にLi₂O-SiO₂系化合物を蒸着させることにより100nm厚の中間層7*i*を形成した。さらに中間層7*i*上に、Liを蒸着させ、1.5μm厚のLi補填層6*i*を形成した。

【0210】

また正極集電体14iとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活性物質15iには115μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16iにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0211】

(実施例15)

以下に、図11を参照して本実施例について説明する。

【0212】

負極集電体1iには10μm厚の銅箔を用いた。

【0213】

Li吸蔵層3iに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料としてのSiおよび緩衝材料としてのFeを用いてスパッタリング法により作製した粒子（平均粒径1.5μm）を使用した。

【0214】

上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体1i上に塗布し、乾燥させることにより3μm厚のLi吸蔵層3iを形成した。

【0215】

炭素層2iには60μm厚のハードカーボンを使用した。炭素層2iは、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものLi吸蔵層3i上に塗布し、乾燥させて作製した。

【0216】

次に、Li吸蔵層3iの上にLi₂O-P₂O₅-SiO₂系化合物を蒸着させることにより120nm厚の中間層7iを形成した。さらに中間層7i上に、LiFを蒸着させ、1μm厚のLi補填層6iを形成した。

【0217】

また正極集電体14iとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極

活物質15iには115μm厚のLi_{1.1}Mn₂O₄を用いた。セパレータ16iにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC=3:7で混合したものに支持塩としてLiPF₆を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

【0218】

実施例13～15および比較例3の電池について、初回充放電効率、平均動作電圧、300サイクル後の容量維持率を評価した。その結果を表7に示す。

【0219】

【表7】

表7

	実施例13	実施例14	実施例15	比較例3
初回充放電効率	99%	98%	98%	88%
平均動作電圧	3.76V	3.75V	3.75V	3.45V
容量維持率 (300サイクル後)	84%	82%	83%	52%

【0220】

初回充放電効率について、実施例13～15の電池はいずれも98%以上と高値を示した。中間層を備えない上記実施例11および実施例12の電池の初期充放電効率（表6）に比べ、さらに高値となったのは、中間層7iが、Li補填層6eから負極活物質への円滑なLi補填に寄与しているものと考えられる。

【0221】

また、平均動作電圧については、実施例13～15の電池で0.2C放電時3.75Vであったが、比較例3では3.45Vにとどまった。したがって、炭素層2iを備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが分かった。

【0222】

また、300サイクル後の容量維持率に関して、比較例3が52%であったのに対し実施例13～15は80%以上と良好な結果となった。これにより、炭素層2iを備えた構成を採用した場合、サイクル特性が向上することが判明した。

【0223】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、負極が特定の構成を有することにより、高い動作電圧で機能し、かつ安定した動作で長寿命の二次電池用負極および二次

電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第一の実施の形態を示す非水電解液二次電池負極の断面図の一部を示した図である。

【図2】

本発明のLi吸蔵層を構成する粒子の断面図の一例である。

【図3】

本発明のLi吸蔵層を構成する粒子の断面図の一例である。

【図4】

比較例1の二次電池負極の断面図の一部である。

【図5】

本発明の第二の実施の形態の二次電池の断面図の一部を示した図である。

【図6】

比較例2の二次電池負極の断面図の一部である。

【図7】

本発明の第三の実施の形態の二次電池の断面図の一部を示した図である。

【図8】

比較例3の二次電池負極の断面図の一部である。

【図9】

本発明の第四の実施の形態の二次電池の断面図の一部を示した図である。

【図10】

本発明の第五の実施の形態の二次電池の断面図の一部を示した図である。

【図11】

本発明の第六の実施の形態の二次電池の断面図の一部を示した図である。

【符号の説明】

1a、1b、1c、1d、1e、1f、1g、1h、1i 負極集電体

2a、2c、2e、2g、2h、2i 炭素層

3a、3c、3e、3g、3h、3i Li吸蔵層

4 a Li吸蔵材料

5 a 緩衝材料

6 c、6 d、6 e、6 f、6 h、6 i Li補填層

7 e、7 f、7 i 中間層

11 b 炭素粒子

12 b シリコン粒子

13 b、13 d、13 f 負極層

14 a、14 b、14 c、14 d、14 e、14 f、14 g、14 h、14 i

正極集電体

15 a、15 b、15 c、15 d、15 e、15 f、15 g、15 h、15 i

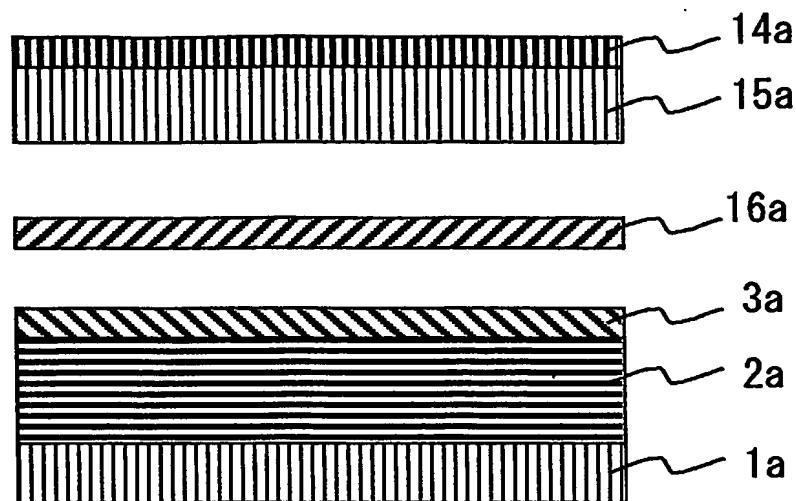
正極活物質

16 a、16 b、16 c、16 d、16 e、16 f、16 g、16 h、16 i

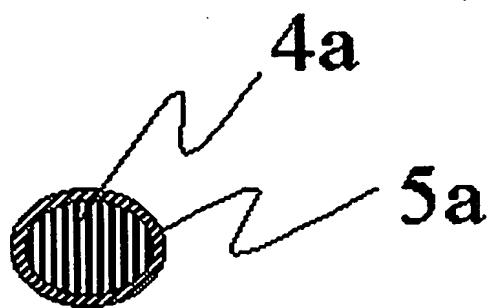
セパレータ

【書類名】 図面

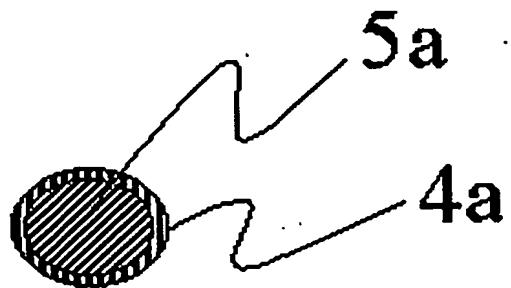
【図1】



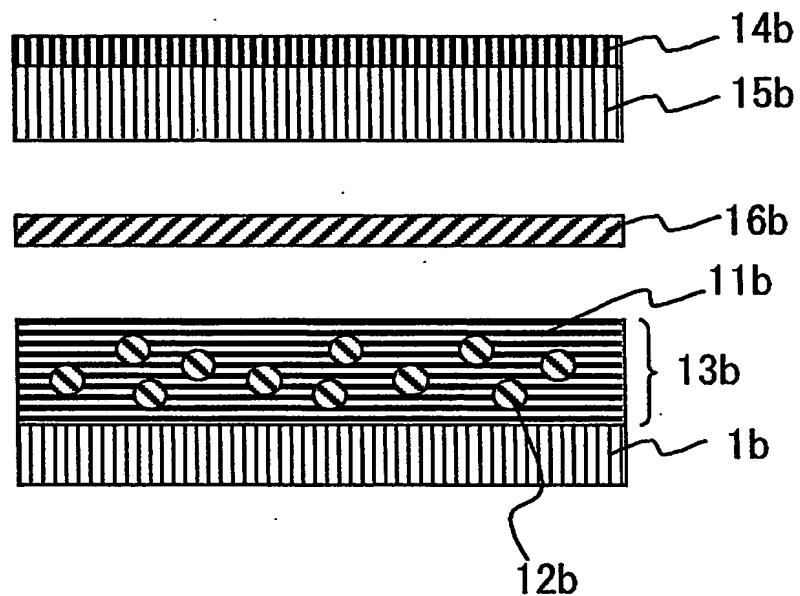
【図2】



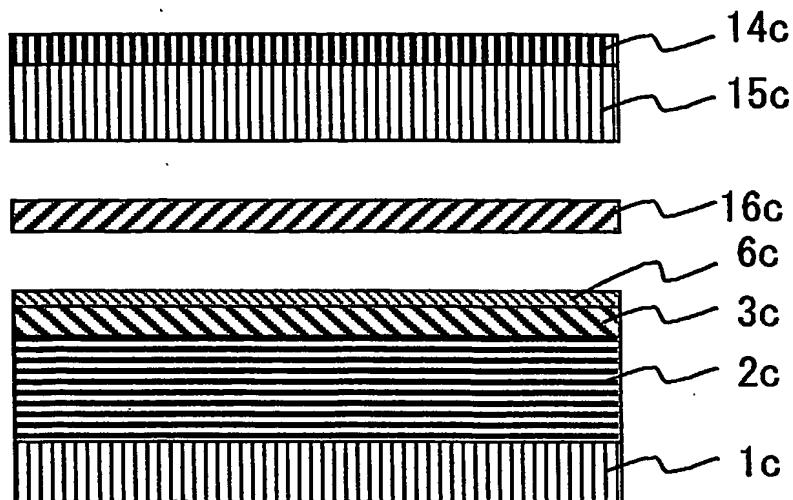
【図3】



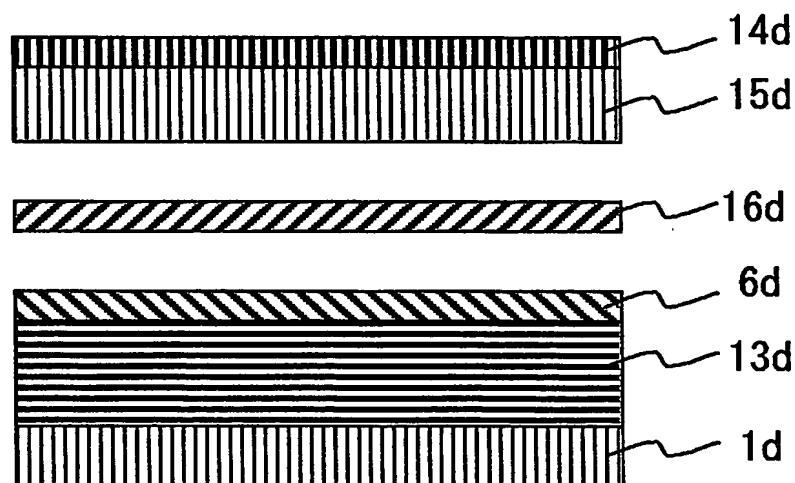
【図4】



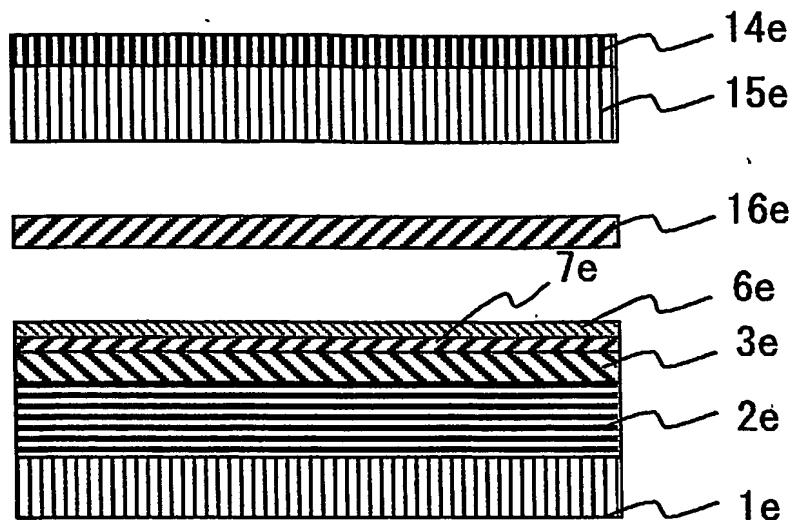
【図5】



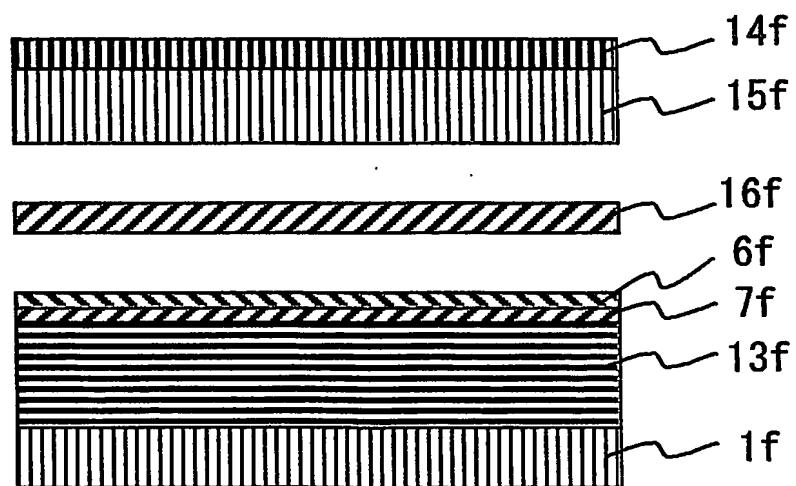
【図6】



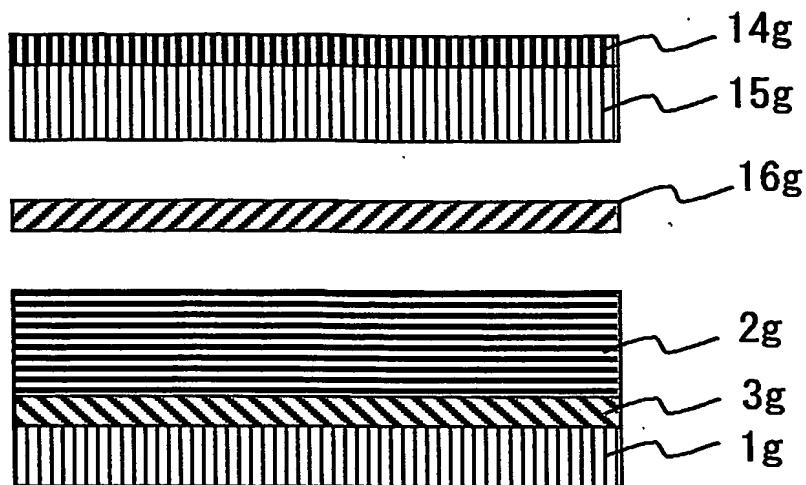
【図7】



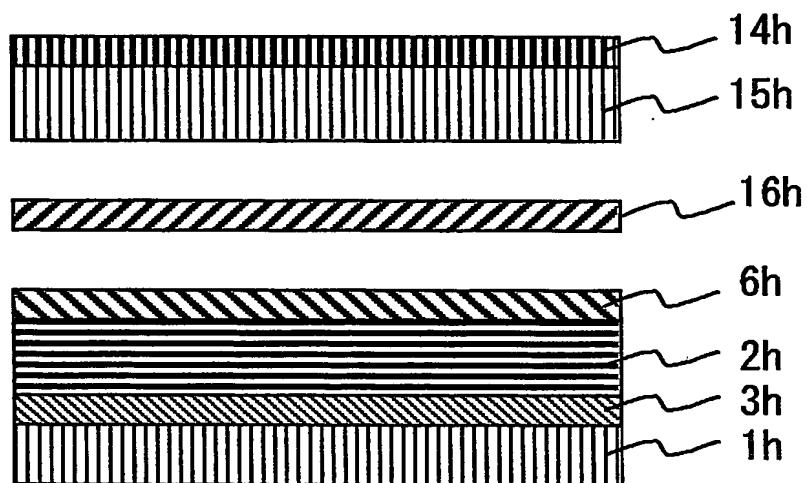
【図8】



【図9】

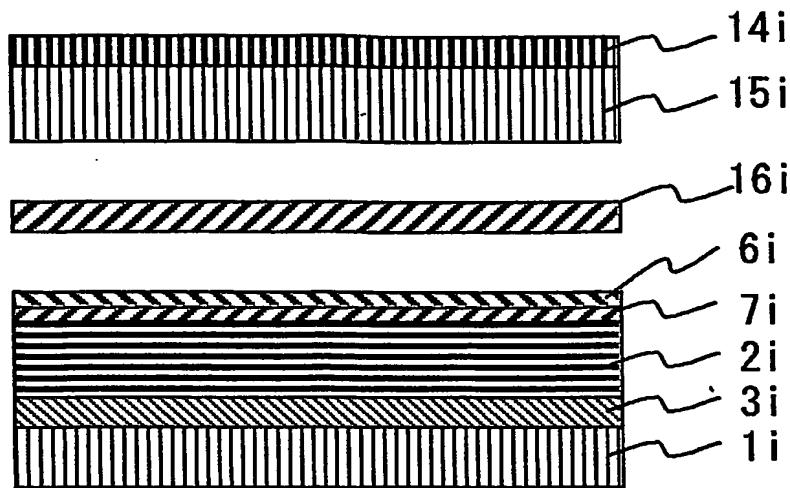


【図10】



特2002-151035

【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で高い動作電圧が期待でき、かつ安定した動作で長寿命の負極を提供する。

【解決手段】 炭素を主成分とする第一の層（炭素層2a）と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量をもつ粒子を含む第二の層（Li吸蔵層3a）を負極集電体1a上に形成することで高容量・高動作電圧が実現できる。この第二の層を構成する粒子には、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が添加されているため、充放電に伴う体積膨張・収縮が抑制される。このため、サイクルを経ても容量劣化を抑えることができる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名 日本電気株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.